

溶融ウスタイトの水素による還元反応速度 論文

萬谷 志郎*・井口 泰孝*・長坂 徹也*²

Rate of Reduction of Liquid Wustite with Hydrogen

Shiro BAN-YA, Yasutaka IGUCHI and Tetsuya NAGASAKA

Synopsis:

The reduction rate of liquid wustite in contact with solid iron with inert gas(N₂, Ar or He)-hydrogen mixture was measured by using the thermobalance at 1 400, 1 450°C.

(1) The apparent reduction rate of liquid wustite with hydrogen was proportional to P_{H_2} .

(2) The apparent reduction rate was affected by the gas flow rate over the range of this experiment. The rate of chemical reaction between liquid wustite and hydrogen was so fast that the overall reduction was controlled by mass transfer in the stagnant film of gas phase in the range of flow rate, $V < 4$ l/min(N₂-H₂ and Ar-H₂ mixture) or $V < 7$ l/min(He-H₂ mixture). However, in the range of $V = 7 \sim 28$ l/min with He-H₂ mixture, reduction was controlled by both two steps, i.e., mass transfer in gas phase and chemical reaction at the interface. The chemical reaction rate at the interface was estimated to be 1.6×10^{-2} (g-oxygen/cm²·s·atm).

(3) The chemical reaction rate estimated was about 20 times larger than that of solid wustite obtained in the present work.

1. 緒 言

酸化鉄及び鉄鉱石類の還元速度については、高炉操業における実用的な目的ばかりでなく、気固反応の代表的な例としてこれまで多くの研究がなされてきた^{1)~4)}。しかしその大部分は 1 200°C 以下で行われ、それ以上、さらに酸化鉄の溶融する温度範囲の研究は極めて少ない。従来溶融酸化鉄の還元に関しては、固体炭素^{5)~7)} または溶鉄中炭素による還元⁸⁾⁹⁾、及び還元性ガスによる還元^{10)~12)} について数報の研究があるのみで、還元速度及び反応機構についても不明の点が多い。一方この種の研究は、高炉下部における炉内反応の解析や最近話題を呼んでいる溶融還元法、プラズマ製錬法などに関連してしだいに重要になつて来た。本研究はこれらに関する基礎研究として、溶融酸化鉄の還元性ガスによる還元速度と反応機構を解明することを目的としている。今回はその第一報として固体鉄と平衡する純粋な溶融ウスタイトの水素による還元速度について実測した結果を報告する。測定には鉄るつぽを用い、N₂-H₂、Ar-H₂、He-H₂ 混合ガスを還元性ガスとし、熱天秤法により固体ウスタイトから溶融ウスタイトまで 1 100~1 450°C の範囲で測定を行つた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置は反応管部、熱天秤部、及びガス精製装置よりなる。

反応管部の概略を Fig. 1 に示す。反応管 (φ42×φ35×800) はアルミナ製であり、内部の不要空間をできるだけ小さくするためにアルミナ製耐火物を大量に充填した。試料加熱体は熱天秤端部への電磁作用を避けるため二重螺旋式 SiC 抵抗発熱体を使用した。試料温度の測定とその制御は反応管下部より装入した 2 対の Pt-13% Rh-Pt 熱電対により行つた。溶融試料を入れた鉄るつぽは更にアルミナ保護皿に入れモリブデン線にて天秤に連結した。還元性ガスは内径 3 mm のステンレス鋼製ノズルにより試料上部から吹き付けるが、試料表面とこのノズル先端部との距離を 5 mm 一定となるようにした。

熱天秤は平衡磁気検出型であり、試料の位置を常に一定に保ちつつ試料の重量変化と温度を同時に記録する。天秤の感度は 0.5 mg であり、最大 30 mg/min の重量変化を追跡できる。使用したガスは、還元前の反応管内雰囲気調整用として N₂、Ar、He、また還元ガスとし

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 1 月 31 日受付 (Received Jan. 31, 1984)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

*² 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

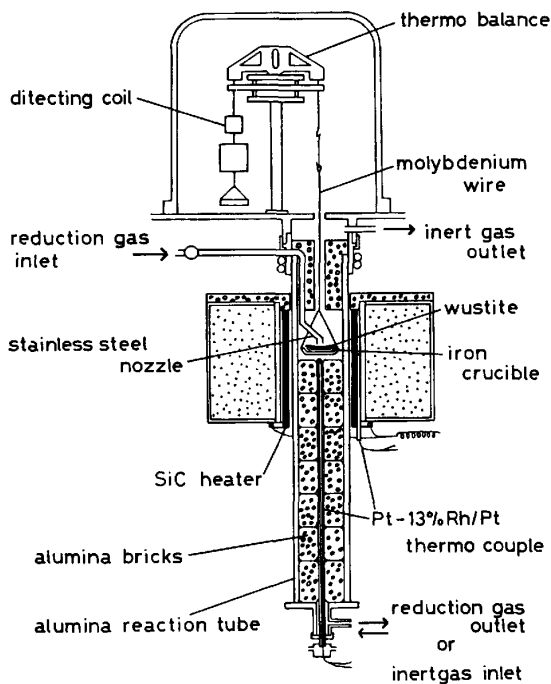


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

て H_2 及びあらかじめポンベ中に一定比に混合充填した N_2-H_2 , $Ar-H_2$, $He-H_2$ などであり, 十分精製してから使用した。

2.2 使用材料

ウスタイト試料は試薬特級 Fe_2O_3 と電解鉄粉を FeO の化学量論比に混合して鉄るつぼ中に装入, Ar 気流中にて $1100^\circ C$ で十分焼成した後急冷し, 粉碎磁選した粉末約 $3.5 g$ を 1 回に使用した。ウスタイト溶解用をつぼは, 電解鉄を焼鈍後 $2 mm$ 厚に圧延し, 深絞加工により内径 $17 mm$, 深さ $4 mm$ に仕上げた鉄るつぼを使用した。鉄るつぼの使用は, るつぼよりの不純物混入を避けると同時に, 熔融ウスタイトの初期組成を常に一定に保つ上で有利である。

2.3 実験方法

ウスタイト粉末約 $3.5 g$ を鉄るつぼに装入し, Fig. 1 に示すように反応管内に設置する。次いで系内を真空排気した後精製不活性ガスを流して反応管内を十分に置換し昇温を開始する。昇温速度は $5^\circ C/min$ であり, 試料が所定の温度に到達後, 更に $1 h$ 保持して熔融ウスタイトが固体鉄と十分平衡し, 温度と試料重量が安定してから還元ガスを送入して測定を開始する。なお還元ガス流量が大きい場合にはガス送入後 $5\sim 15^\circ C$ の温度低下が認められた。しかし $2, 3 min$ 以内に温度は一定となるため, 還元前の設定温度は, この低下分を見越してやや高目とした。測定完了後は炉を移動して試料を冷却し,

炉外に取り出して試料の表面状態を観察する。熔融ウスタイトの表面は球面状であり, これより気液界面積は大略一定 ($2.45 cm^2$) であることを確認した。

予備実験では純水素 ($P_{H_2} = 1 atm$) を用いて測定を行ったが, この場合熔融ウスタイトの還元速度は極めて速く, 本実験で使用した熱天秤では重量変化を十分追跡測定できず, また熔融試料が飛散するなどの困難があった。従つて本研究では, $P_{H_2} = 0.1$ 以下の範囲の不活性ガス- H_2 混合ガスで測定を行わざるを得なかつた。また後述するように, 水素-熔融ウスタイト間の反応は極めて速く, ガス側物質移動が支配的であつたため, 不活性ガスとしては N_2 の他に Ar, He を用いた。また測定中熱天秤の浮力の影響を避けるため, 測定開始前の雰囲気調整用不活性ガスは還元ガスと同種の不活性ガスを使用した。

3. 実験結果

3.1 還元曲線と初期反応速度

還元曲線の一例として $1400^\circ C$, ガス流量 $2 l/min$, $P_{H_2} = 0.01 atm$ の N_2 -, Ar -, $He-H_2$ 混合ガスにて還元した結果を Fig. 2 に示す。還元速度は P_{H_2} , ガス流量及び温度が同一でも混合ガスの種類により異なる。このような相違は混合ガスの動粘度や拡散係数などの物性値の差に起因するもので, この測定条件ではガス側物質移動がいまだ支配的であることを示唆している。しかしいずれの場合でも, 還元開始後の反応初期では還元は一定速度で進行し, 還元率 15% 程度より反応速度はしだいに遅くなり, その後反応は見かけ上停止するに至つた。反応途中で試料を急冷しその断面を観察したところ, 反応初期では生成金属鉄は内部に沈降しているが, 反応が停滞し始める頃より鉄るつぼ側面から金属鉄が成長, やがて全面を覆い, そのため還元率 20% 程度で反応は停

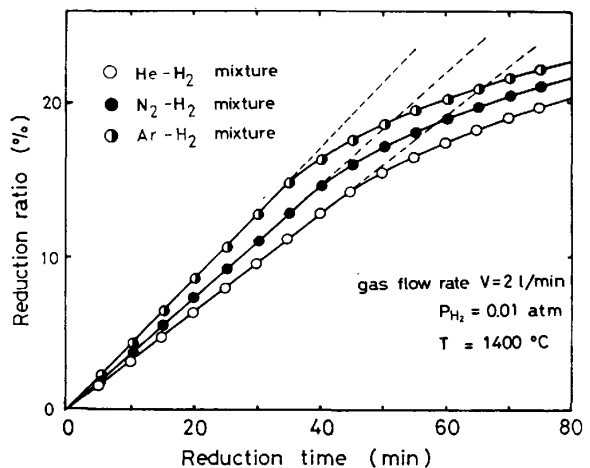


Fig. 2. Some examples of reduction curves.

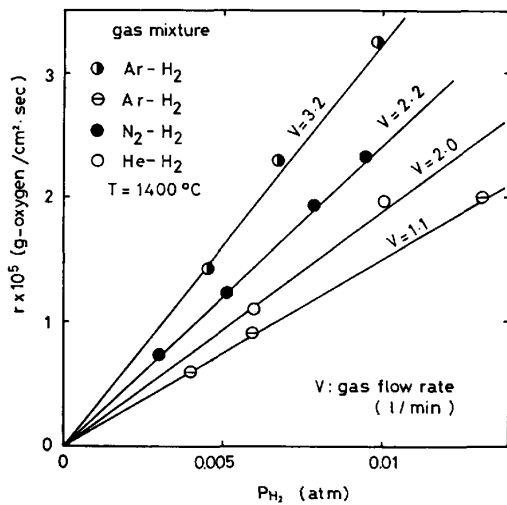


Fig. 3. Apparent reduction rate as a function of P_{H_2} .

止ることがわかった。

しかしいずれの場合においても還元率 10% 以下の初期段階では還元反応は定常的に、反応時間に対して直線的に進行する。この区間の還元速度を初期反応速度とし、その勾配より反応速度を次式によつて計算した。

$$r = -(dW_o/dt)/S \dots\dots\dots (1)$$

ここで S は界面積 (cm^2)、 W_o は試料重量 (g)、 t は反応時間 (s)、 r は見かけの反応速度 (g-酸素/ $cm^2 \cdot s$) である。

3.2 ガス分圧の影響

溶融ウスタイトの見かけの還元速度に及ぼす水素分圧の影響について測定した結果を Fig. 3 に示す。測定条件は N_2-H_2 混合ガスではガス流量 $V=2.2 l/min$ ($Re=300$)、 $Ar-H_2$ 混合ガスでは $V=1.05$ ($Re=160$)、 $3.2 l/min$ ($Re=470$)、 $He-H_2$ 混合ガスでは $V=2.0 l/min$ ($Re=40$) である。なお $He-H_2$ では $P_{H_2}=0.1$ まで測定したが、Fig. 3 中にはその一部のみを記入した。

Fig. 3 に示すように還元速度 r は、ガス流量と還元ガスの種類により相違するが、これらが同一の場合には P_{H_2} の 1 次に比例し次式で示すことができる。

$$r = -(dW_o/dt)/S = k_a P_{H_2} \dots\dots\dots (2)$$

k_a : 見かけの速度定数 (g-酸素/ $cm^2 \cdot s \cdot atm$)

3.3 ガス流量の影響

本研究の初期の目的は、還元速度が還元ガス流量に影響されない範囲、すなわち臨界流量以上の範囲で測定し、溶融ウスタイトの水素による還元機構を明らかにすることであつた。したがつて高流量範囲での測定を試行したが、熱天秤の振動や溶融ウスタイトの飛散などにより測定し得る還元ガス流量には制限がある。本実験装置で連続測定の可能な範囲は、 N_2-H_2 、 $Ar-H_2$ 混合ガスで

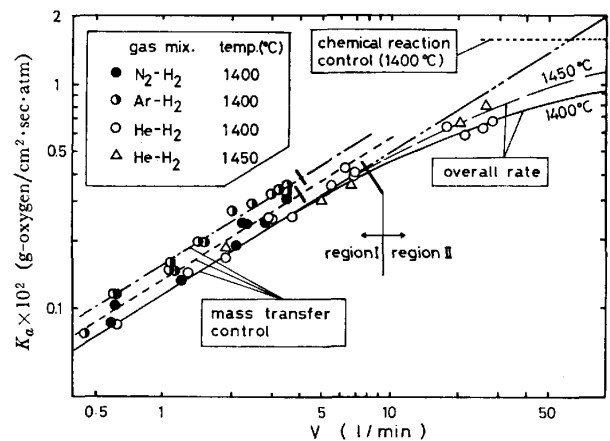


Fig. 4. Effect of gas flow rate on the apparent rate constant, k_a .

は各々最大約 $3 l/min$ ($Re=400$)、 $4 l/min$ ($Re=550$)、軽い $He-H_2$ 混合ガスでは最大約 $7 l/min$ ($Re=140$) であつた。それゆゑ $He-H_2$ 混合ガスについて同一装置により間歇的測定法で更に $7 \sim 28 l/min$ の高流量範囲の測定を追加した。間歇的測定とは、まず He 中で試料重量を測定後熱天秤を固定して一定時間 $He-H_2$ 混合ガスを流して還元し、直ちに He で反応管内を置換後再び試料重量を測定する実験を繰り返す方法である。これにより Fig. 2 と全く同じ傾向の還元曲線を得ることができた。しかしこの方法でも流量 $28 l/min$ を越すと試料飛散などのため測定は不能であつた。

以上の方法により測定した見かけの速度定数 k_a と還元ガス流量 V との関係を Fig. 4 に両対数で示す。Fig. 4 によると k_a は還元ガスの種類により相違するが、いずれの場合もガス流量と共に漸増し、流量に無関係な範囲は得られなかつた。すなわちガス流量 $28 l/min$ までの測定では臨界流量に達していないことがわかつた。また k_a と V の対数の値は $V < 7 l/min$ では直線関係があるのに対して $V > 7 l/min$ では直線関係より下方に偏倚する傾向がある。これより直線関係が成立する範囲を「領域 I」、直線関係より偏倚する範囲を「領域 II」として区別することにする。

3.4 温度の影響

本研究では固体鉄るつぼを用いているため、 $1400^\circ C$ における測定以外には、 $1450^\circ C$ にて $He-H_2$ 混合ガスを用いて温度の影響について実験した。その結果は Fig. 4 中 $He-H_2$ 混合ガスの結果に示されるように、領域 I では温度の影響は極めて小さく測定誤差の範囲に入る程度であるが、領域 II では温度の上昇により見かけの速度定数は明瞭に大きくなつている。このような結果の相違から領域 I と領域 II は反応機構が異なるものと考えられる。

以上の結果より領域 I における見かけの還元速度 r は $1400 \sim 1450^\circ\text{C}$ の温度範囲で次の実験式で示される。

$$\text{N}_2\text{-H}_2 \text{ 混合ガス } r = 1.26 \times 10^{-3} V^{0.66} P_{\text{H}_2} \dots\dots (3)$$

$$\text{Ar-H}_2 \text{ 混合ガス } r = 1.45 \times 10^{-3} V^{0.66} P_{\text{H}_2} \dots\dots (4)$$

$$\text{He-H}_2 \text{ 混合ガス } r = 1.11 \times 10^{-3} V^{0.66} P_{\text{H}_2} \dots\dots (5)$$

3.5 反応系の幾何形状の影響

領域 I がガス側物質移動律速であるとするれば、先に述べた実験式(3), (4)及び(5)式右辺の定数は、還元ガスの種類のみではなく、反応系の幾何学形状によつても影響される。それゆえ本研究の測定条件を明らかにするため、見かけの速度定数 k_a に及ぼす反応系幾何学形状の影響について、2, 3 の確認実験を行った。

3.5.1 試料深さの影響

試料深さは熔融試料の流動状態と関係する。そこで熔融試料層の深さを变化させてその影響を測定した。結果を Fig. 5 に示す。 k_a は試料深さ L に関係なく一定であった。なお本研究では通常 3.5 g の試料を用いており、最も浅いところで試料深さは約 1.8 mm であった。

3.5.2 ノズル高さの影響

還元速度に及ぼすノズル高さ H の影響について調べた結果を Fig. 6 に示す。 k_a は $H < 15 \text{ mm}$ では一定値を示すが、それ以上では H の増大と共に k_a は小さくなつた。本実験では $H = 5 \text{ mm}$ で測定を行っているので、 H に独立の条件で k_a を求めていることになる。

3.5.3 ノズル径及び試料半径の影響

ノズル径 d を通常の 3 mm から 5 mm まで変化させ、還元速度に及ぼすノズル径の影響を調べた。この場合、同一ガス流量であつても代表径として d を取っている Reynolds 数は d の増加と共に小さくなる。結果を Fig. 7 (a) に示す。測定範囲は狭いが、 k_a は d の増加と共にやや大きくなる傾向はあるが、その影響はあまり大きくない。

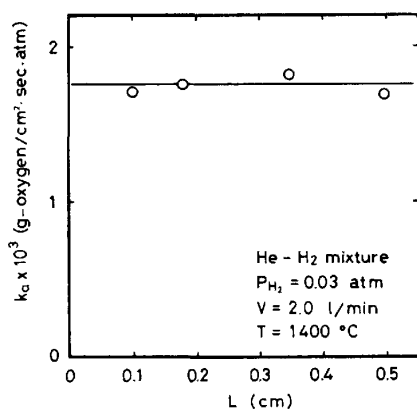


Fig. 5. Effect of sample depth, L , on the apparent rate constant, k_a .

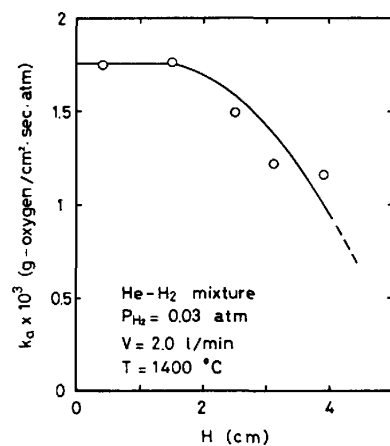


Fig. 6. Effect of nozzle height, H , on the apparent rate constant, k_a .

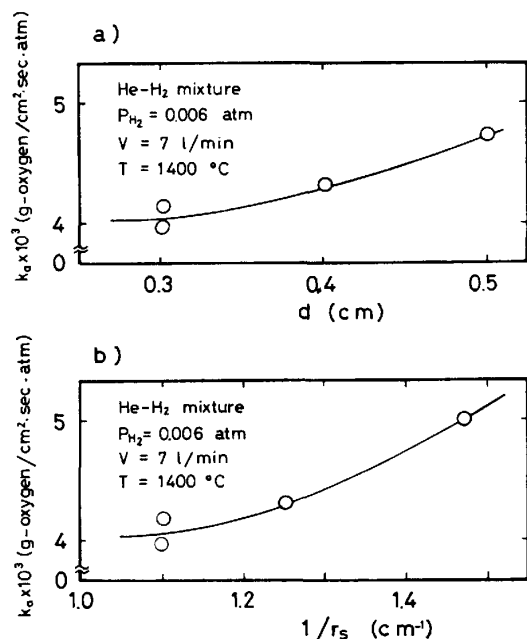


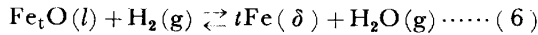
Fig. 7. Effect of nozzle diameter, d , or surface radius, r_s , on k_a ; (a) effect of d and (b) effect of r_s .

次に、つば外径一定のもとで、つば内径及び試料装入量を制御し、試料半径(球面半径) r_s を通常の 9.1 mm から 6.8 mm まで変化させ、還元速度に及ぼす影響を測定した。結果を Fig. 7 (b) に示す。 k_a は r_s に依存し、 r_s の減少と共に大きくなる。このように、 d や r_s が k_a に影響を及ぼす理由は、界面近傍におけるガスの流動状態がノズル径と試料径によつて変化し、局所物質移動係数が場所により異なるにもかかわらず、実測では平均的なものしか測定できないことに起因すると考えられる。従つて、 d 及び r_s はガス側物質移動過程に複雑に関与する因子であると考えられるので、以後の解析では代表的実験条件である $d = 3 \text{ mm}$, $r_s = 9.1 \text{ mm}$ の場合についてのみ考えることにした。

4. 考 察

4.1 律速段階の検討

溶融ウスタイトの水素還元反応は(6)式で示される。



本系のような気-液不均一反応においては、その過程を次の3つに大別することができる。

- ①気-液界面ガス側境膜内物質移動
- ②気-液界面総括化学反応
(吸着, 解離, 界面化学反応及び脱離過程を含む)
- ③気-液界面液側境膜内物質移動

本研究では固体鉄と平衡する溶融ウスタイトより出発して還元反応を行つているので、溶融ウスタイトの活量, $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は常に1であり③の過程は律速段階と考えられない。測定結果によると領域Iでは見かけの速度定数 k_a は還元ガスの種類により異なる。同時に還元ガス流量に依存し、 $\log k_a$ と $\log V$ の間には良い直線関係があり、また $\log k_a$ の温度依存性は極めて小さい。これに対し領域IIでは先の直線関係から偏倚し、また $\log k_a$ の温度依存性は大きくなる。これより領域Iでは①の過程、すなわち気-液界面ガス側境膜内物質移動律速、領域IIでは①、②の過程の混合律速であると考えられ、以後この仮定のもとに速度式を導くことにする。

4.2 ガス側物質移動律速としての解析

領域Iで、反応はガス側物質移動律速であるとすれば、ガス側に厚さ δ の境膜を考えた時、その中にはガスの濃度勾配が存在する。本実験で境膜内は、不活性ガス- H_2 - H_2O の3成分系であるが、系内は等温等圧で、気相は理想気体である、と仮定すれば、STEPAN-MAXWELLの式、(7)式を用いて各成分のモル流束を表すことができる¹³⁾¹⁴⁾¹⁶⁾。

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{CD_{ij}} (x_i N_j - x_j N_i) \dots\dots (7)$$

x_i は i 成分のモル分率、 C はガス濃度 (mol/cm³)、 D_{ij} は i - j 2成分系相互拡散係数 (cm²/s)、 N_i は i 成分のモル流束 (mol/cm²·s) を意味する。ここで、 H_2 、 H_2O 、不活性ガスを各々 A, B, I で表し、 $N_B = -N_A$ 、 $N_I = 0$ とすると、境膜の厚さ方向 z (気-液界面で $z = \delta$) における各成分の濃度勾配は(7)式より次式で表される。

$$\frac{dx_A}{dz} = \frac{N_A}{CD_{AB}} (-x_A - x_B) + \frac{N_A}{CD_{AI}} (-x_I) \dots (8)$$

$$\frac{dx_B}{dz} = \frac{N_A}{CD_{AB}} (x_B + x_A) + \frac{N_A}{CD_{BI}} x_I \dots\dots (9)$$

$$\frac{dx_I}{dz} = \frac{N_A}{CD_{AI}} x_I + \frac{N_A}{CD_{BI}} (-x_I) \dots\dots (10)$$

ここで無次元数、 $\nu_A = N_A \delta / CD_{AB}$ 、 $\lambda_A = D_{AB} / D_{AI}$ 、 $\lambda_B = D_{AB} / D_{BI}$ 、 $\xi = z / \delta$ を定義して(8)~(10)式を変形すると、

$$\frac{dx_A}{d\xi} = \nu_A \{ (1 - \lambda_A) x_I - 1 \} \dots\dots (11)$$

$$\frac{dx_B}{d\xi} = \nu_A \{ (\lambda_B - 1) x_I + 1 \} \dots\dots (12)$$

$$\frac{dx_I}{d\xi} = \nu_A (\lambda_A - \lambda_B) x_I \dots\dots (13)$$

なおここで $x_B = 1 - x_A - x_I$ とした。気相本体における境界条件は、 $z = 0$ で $x_A = x_A^b$ 、 $x_B = 0$ 、 $x_I = x_I^b$ とし、これを用いて(13)式を積分すると次式を得る。

$$x_I = x_I^b \exp \{ \nu_A (\lambda_A - \lambda_B) \xi \} \dots\dots (14)$$

$$x_i^b = x_i^b \exp \{ \nu_A (\lambda_A - \lambda_B) \xi \} \text{ (at } \xi = 1) \dots\dots (14)'$$

添字 b はバルクでの値を示し、添字 i は $\xi = 1 (z = \delta)$ における値、すなわち界面濃度を示す。(14)式を(11)式に代入して解くと、同様に(15)、(15)'式を得る。

$$x_A = \frac{1 - \lambda_A}{\lambda_A - \lambda_B} x_I^b [\{ \exp \nu_A (\lambda_A - \lambda_B) \xi \} - 1] - \nu_A \xi + x_A^b \dots\dots (15)$$

$$x_A^i = \frac{1 - \lambda_A}{\lambda_A - \lambda_B} x_I^i [\{ \exp \nu_A (\lambda_A - \lambda_B) \} - 1] - \nu_A + x_A^b \dots\dots (15)'$$

本実験では、 $x_A^b + x_I^b = 1$ とおける。また、還元反応式、(6)式の平衡定数 K_e を用いれば、 $x_A^i + x_B^i + x_I^i = 1$ より $x_A^i = (1 - x_I^i) / (K_e + 1) \dots\dots (16)$ を得る。 K_e は萬谷一渡部¹⁷⁾によつて、1400°Cでは0.875という値が求められており、既知の値である。これらの関係を用いて(14)', (15)'式より ν_A を求めると(17)式となる。

$$\nu_A = \frac{\delta N_A}{CD_{AB}} = \frac{K_e}{1 + K_e} + \frac{\lambda_B - 1}{\lambda_A - \lambda_B} x_I^b + \left(\frac{1 - \lambda_A}{\lambda_A - \lambda_B} + \frac{1}{1 + K_e} \right) x_I^i \dots\dots (17)$$

(17)式が領域Iにおける溶融ウスタイトの水素による還元速度式である。定常状態では実測値、 r より N_A を求めうる ($r = 16N_A$, $C = P/RT$) ので、既知項 λ_A 、 λ_B 、 D_{AB} 、 K_e 及び x_I^b を代入し、(14)', (17)式より数値解法を用いて未知項 x_I^i 、 δ を求めることができる。なお P は全圧 (atm)、 R は気体定数 (atm·cm³/mol·K) である。また拡散係数 D_{ij} は藤田の式¹⁵⁾を用いて実験温度における値を算出した。

ところで本系のような噴流ガス-溶液間反応における気相内物質移動に関しては、SCHOLTZ ら¹⁸⁾及び谷口ら¹⁹⁾²⁰⁾をはじめとして詳細な検討が報告されている。すなわち Sherwood 数 (Sh) は Reynolds 数 (Re)、Schmidt

数 (Sc) のようなガスの流動特性を評価する無次元数及び装置条件を示す無次元数の関数として表示できる。これらはいずれも気相が 2 成分系の場合に限られているが、本実験のような多成分系においても類似の取り扱いが可能であると考え、ガスの種類による結果の相違を統一的に表すことを試みた。

前述のように δ は実測値より計算できるので、 Sh は $Sh=d/\delta$ と定義した。また Re , Sc は以下のように定めた。

$$Re = du\rho/\mu \quad Sc = \mu/\rho D^*$$

ここで u はガスの線速度 (cm/s), ρ はガスの密度 (g/cm³), μ は粘度 (g/cm³·s), また D^* は 3 成分系ガス相中の拡散係数である。ガス側境膜内ではガス濃度が一定ではないため、 D^* については Sc をどのように算出するかについては理論的研究を待たねばならないが、ここでは多成分系での i 成分のモル流束 N_i を示す FICK の第一法則、(18)式に基づき以下のような近似により D^* を決定した。

$$N_i = -CD^*\nabla x_i + x_i \sum_{j=1}^n N_j \dots\dots\dots (18)$$

先の場合同様、 $N_B = -N_A$, $N_I = 0$ として解くと、 N_A は $N_A = -CD^* (dx_A/dz)$ (18)' (18)' 式を (9) 式に代入し、 N_A を消去すると D^* は (19) 式となる。

$$D^* = D_{AB}D_{AI}/\{D_{AI} + (D_{AB} - D_{AI})x_I\} \dots\dots\dots (19)$$

本実験では非常に低い P_{H_2} で測定しているため境膜中で x_I は 5% も変化しないので (19) 式で $x_I = x_I^0$ として D^* を計算した。また μ , ρ についても同様の理由で気相本体における値を用い、これらより Sc を求めた。なお ρ は理想気体を仮定して実測値より求め、 μ は単一成分の値を HIRSHFELDER の式を用いて計算し、WILKE の式より多成分系における値を求めた¹⁹⁾。いずれも温度は実験温度とした。

Fig. 4 に示した領域 I における結果を Re と Sh の関係にとり直すと Fig. 8 のようになり、これより Sh は Re の 0.66 乗に比例することがわかった。3 種類の混合ガスによる結果の相違は、 Sc を考慮すれば 1 本の直線で整理される。本実験のような条件下では Sh は Sc の 0.5 乗に比例することが従来より報告^{19)~21)} されている。そこで Fig. 9 のように、 Sh に対し Sc の寄与を考慮した項、 $Re^{0.66}Sc^{0.5}$ を横軸に取ると、Fig. 8 の結果は 1 本の直線で整理でき、最終的に本研究における実験式として (20) 式を得た。

$$Sh = 0.076 Re^{0.66} Sc^{0.5} \dots\dots\dots (20)$$

以上の結果より「領域 I」では熔融ウスタイトの水素

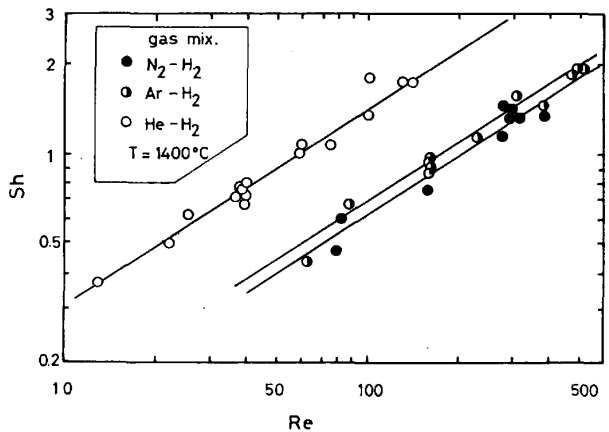


Fig. 8. Relationship between Sh and Re .

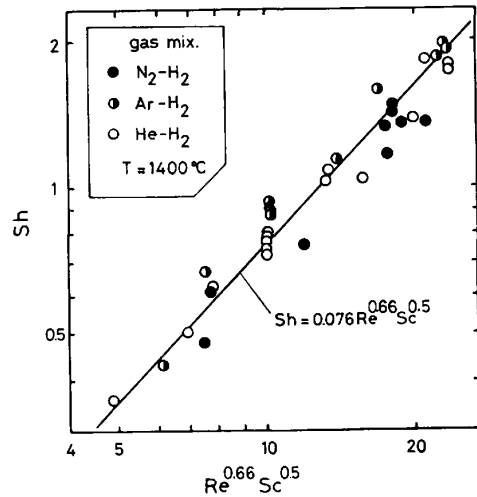


Fig. 9. Relationship between Sh and $Re^{0.66} Sc^{0.5}$.

還元反応はガス側物質移動律速であるものと考えられる。なお (20) 式右辺の定数項は、3.5 で示した一定の装置条件下における値である。

4.3 混合律速領域の解析

4.2 で求めたガス側物質移動に関する実験式、(20)式が本実験における全測定範囲内で成立するとすれば、Fig. 4 に示したような「領域 II」における (20) 式からの偏倚は、界面化学反応抵抗によるものと考えられる。

$P_{H_2} = 0.03$ atm なる He-H₂ 混合ガスを用いた $V = 28$ l/min の実験条件では、ガス側物質移動律速の場合の k_a は (17), (20) 式より 1.00×10^{-2} (g-酸素/cm²·s·atm) と計算される。実際に得られた k_a は 6.03×10^{-3} で、これより全抵抗に対するガス側物質移動抵抗の割合は約 0.6 となる。従つてこの条件下では全抵抗中に約 4 割の化学反応抵抗が含まれていると考えられる。He-H₂ 混合ガスを用いた $V = 28$ l/min, 1400°C の条件で P_{H_2} を 0.008 から 0.03 atm まで変化させて P_{H_2} 依存性を調べたところ Fig. 3 に示した結果と同様、やはりこの

場合も r は P_{H_2} に比例することがわかった。そこで溶融ウスタイトの界面化学反応過程が(6)式で単純に表せるものと仮定すれば、その速度式は(21)式で示される。

$$r_c = k_c a_{Fe_tO} P_{H_2}^i - k'_c a_{Fe} P_{H_2O}^i$$

$$= k_c (P_{H_2}^i - P_{H_2O}^i / K_e) \dots \dots \dots (21)$$

ここで r_c は界面における化学反応速度 (g-酸素/cm²·s) k_c, k'_c はそれぞれ(6)式の正, 逆化学反応速度定数である。また溶融ウスタイト及び鉄の活量 a_{Fe_tO}, a_{Fe} は1とみなした。式中の未知項 $P_{H_2}^i, P_{H_2O}^i$ は、定常状態の場合、ガス側物質移動速度は実測する還元反応速度と等価であることから、(16), (17), (20)式より求めることができ、従つて k_c が推定できるものと思われる。以上のように k_c を計算した結果 1400°C で $k_c = 1.6 \times 10^{-2}$ という結果を得た。全抵抗に対する化学反応抵抗の割合が約 40% 前後であるため十分な精度があるとは言えず、また比較すべき文献値も見当たらないが、この値は溶融ウスタイトの水素還元における界面化学反応速度の概算値である。

Fig. 4 中 He-H₂ 系の実線は、 $k_c = 1.6 \times 10^{-2}$ とおいて(16), (17), (21)式を連立させて求めた総括還元速度を示したものである。計算によると、全抵抗に対する化学反応抵抗を 90% 以上にするためには He-3% H₂ 混合ガスを約 1000 l/min 流す必要があり、実験的に化学反応律速とすることはこのようなガス吹付法では不可能である。

4.4 固体ウスタイトの還元速度との比較

溶融ウスタイトの還元実験と並行して同一の装置条件下で固体ウスタイトの還元実験を行い、見かけの還元速度、還元機構を溶融状態の結果と比較した。すなわちこれまでの実験方法と全く同様に 1400°C にていつたん溶融、保持した後試料温度を下げて凝固させて得た緻密な固体ウスタイトについて還元実験を行った。測定範囲は温度 1100~1350°C, $P_{H_2} = 0.01 \sim 0.5$ atm, 還元ガス流量 $V = 0.5 \sim 5.5$ l/min である。紙面の関係で詳しい結果は省略するが、還元曲線については Fig. 2 と同一傾向の結果が得られたので、反応初期の勾配より還元速度を求めた。また還元速度に及ぼすガス流量の影響を調べた結果では、1350°C では 2.5 l/min 以上、1100°C では 1.2 l/min 以上 (Ar-H₂) の範囲で還元速度はガス流量によらず一定となつた。すなわち固体ウスタイトの場合は明らかな臨界流量があり、以後の測定は臨界流量以上の範囲で行つた。

以上の方法により還元速度に及ぼす水素分圧の影響について 1100°C と 1300°C で測定した結果を Fig. 10 に示す。これより固体ウスタイトの還元速度は還元ガス

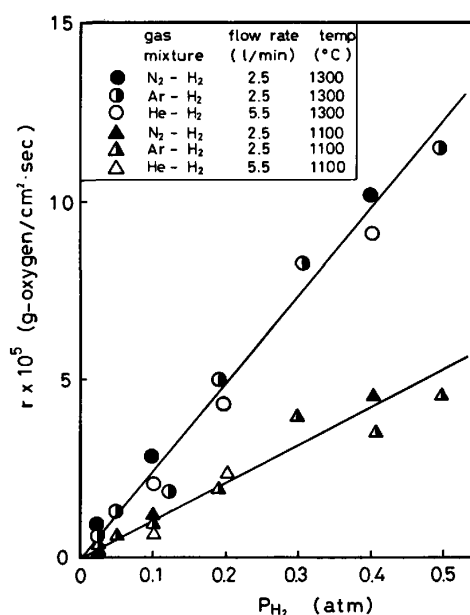
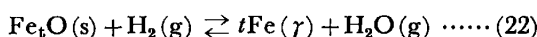


Fig. 10. Apparent reduction rate of solid wustite as a function of P_{H_2} .

の種類と流量に関係なく水素分圧の1次に比例する。従つて前述同様(2)式よりみかけの反応速度定数を求めることができる。

本研究における固体ウスタイトの還元実験では緻密なウスタイトの極めて初期を解析しているので生成物層内や固相内拡散は考慮する必要がないと考えられる。臨界流量以上で測定した結果、還元速度は還元ガス種に関係なく P_{H_2} の1次に比例し、その温度依存性も大きい。従つてこの範囲では界面化学反応律速であると推定される。

固体ウスタイトの水素還元反応は(22)式で示される。



前節の場合同様、反応を支配する過程が(22)式で単純に表されると仮定すると、その速度式は(21)式同様

$$r = k_{e,s} P_{H_2}^i - k'_{e,s} P_{H_2O}^i \dots \dots \dots (23)$$

で示される。ここで $k_{e,s}, k'_{e,s}$ はそれぞれ(22)式の正, 逆化学反応速度定数である。還元が界面化学反応で律速されていると考えているので $P_{H_2}^i = P_{H_2}^o, P_{H_2O}^i = 0$ であり(23)式中右辺第2項は無視でき、 k_a はすなわち $k_{e,s}$ である。4.3 の場合と同様に(16), (17), (20)式を用いて全抵抗に対するガス側物質移動抵抗を求めてみると、Ar-H₂ 混合ガスをを用いた $Re = 250$ 以上の場合 10% 以下であつた。

これまでの結果を総括して、He-H₂ 混合ガスによる見かけの還元速度の対数 $\log k_a$ と温度 ($1/T$) との関係を図示すれば Fig. 11 のようである。Fig. 11 中固体ウスタイトの範囲は化学反応律速であり次式で示される。

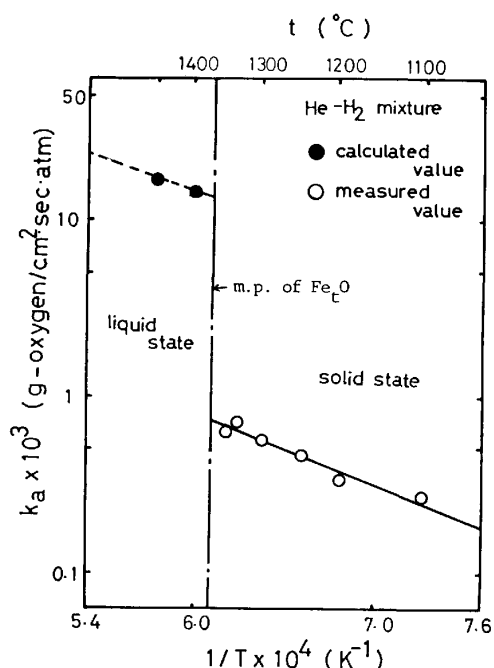


Fig. 11. Temperature dependence of the apparent rate constant, k_a , of chemical reaction.

$$k_a = k_{e,s} = 0.083 \exp(-18200/RT) \dots (24)$$

この勾配より活性化エネルギーとして 18.2 kcal/mol を得た。この値は従来固体ウスタイト還元反応の活性化エネルギーとして提唱されている 15 kcal/mol^{1)~4)22)} と良く一致する。

一方、熔融状態では大部分の測定範囲においてガス側物質移動律速であり、He-3% H_2 混合ガスによる 28 l/min のような大きなガス流量においてさえも、界面化学反応抵抗は全抵抗のうち高々 40% を占めるにすぎない。また熔融範囲における $\log k_a$ の値は前述の方法により推定した界面反応速度の概算値である。これより見かけの界面化学反応速度はウスタイト融点を境として不連続となり、融体側で一挙に 20 倍ほど大きくなっていることがわかった。

5. 結 言

固体鉄と平衡する熔融ウスタイトの不活性ガス- H_2 混合ガスによる還元速度を熱天秤法により測定して次の結果を得た。

- 1) 熔融ウスタイトの還元速度は水素分圧の 1 次比例する。
- 2) 熔融ウスタイトの水素による還元速度は極めて速く、He- H_2 混合ガスを用いた還元ガス流量 $V < 7$ l/min ではガス側物質移動律速、 $V = 7 \sim 28$ l/min ではガス側

物質移動と界面化学反応の混合律速であり、界面化学反応律速の範囲は更に高ガス流量側にあると考えられる。

3) 熔融ウスタイトの還元速度は固体のそれと比較して約 20 倍以上不連続に速くなる。

終わりに当たり、本研究遂行に協力された阿部真一工学士(現山形県庁)、柴田尚工学修士(現(株)日本製鋼所)、本津正文部技官、有益な御助言を賜りました石井不二夫、日野光兀両工学博士に感謝いたします。なお本研究は、昭和 56 年度文部省科学研究費奨励研究の御援助を受けたことを深く感謝いたします。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Metall. Trans., 3 (1972), p. 1561
- 2) 吉越英之, 徳田正則, 大谷正康: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1093
- 3) P. C. HAYES: Metall. Trans., 10B (1979), p. 211
- 4) W. M. MCKEWAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p. 2
- 5) F. FUN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 2537
- 6) 佐々木康, 岡本恭典, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 367
- 7) 佐々木康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 376
- 8) I. D. SOMMERVILLE, P. GRIEVESON and J. TAYLOR: Ironmaking Steelmaking, 7 (1980), p. 25
- 9) K. UPADHYA, I. D. SOMMERVILLE and P. GRIEVESON: Ironmaking Steelmaking, 7 (1980), p. 33
- 10) 片山英司, 田口整司, 榎谷暢男: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2279
- 11) K. KATO, Y. SASAKI and T. SOMA: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 533
- 12) 月橋文孝, 加藤公雄, 大塚研一, 相馬胤和: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 750
- 13) R. B. BIRD, W. E. STEWARD and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960) [John Wiley & Sons Inc.], p. 19, p. 569
- 14) 村山武昭, 吉原隆史, 小野陽一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2253
- 15) 藤田重文: 化学工学, 28 (1964), p. 251
- 16) 平岡正勝, 田中幹也: 移動現象論 (1971) p. 43, [朝倉書店]
- 17) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 18) M. T. SCHOLTZ and O. TRASS: AIChE J., 9 (1963), p. 548
- 19) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 191
- 20) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1071
- 21) 平田 彰: 化学工学, 28 (1964), p. 528
- 22) 徳田正則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1899